



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 36 613 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7:
C 11 D 1/83

D2

②1 Aktenzeichen: 199 36 613.6
②2 Anmeldetag: 4. 8. 1999
④3 Offenlegungstag: 8. 2. 2001

DE 199 36 613 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Artiga González, Rene-Andres, Dr., 40589
Düsseldorf, DE; Lietzmann, Andreas, 40231
Düsseldorf, DE; Liphard, Maria, Dr., 45279 Essen,
DE; Röhl, Wilfried, Dr., 40789 Monheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur Herstellung eines Waschmittels mit löslichem Buildersystem

⑤7 Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, die ein lösliches Buildersystem enthalten und im wesentlichen frei von Aluminosilicaten sind, gefunden, das Granulate zur Verfügung stellt, die gut rieselfähig und lagerbar sind. Bei diesem Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Waschmittels, das in wesentlichen Teilen kein Aluminosilicat enthält, wird auf einen Waschmittelbestandteil, der Aniontensid und Buildersubstanzen enthält, zur Erhöhung des Aniontensidgehalts eine Aniontensidsäure aufgesprüht.

DE 199 36 613 A 1

Die Erfindung beschäftigt sich mit einem Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, die ein lösliches Buildersystem enthalten und im wesentlichen frei von Aluminosilicaten sind.

5 Buildersubstanzen gehören heute zu den wichtigsten Stoffklassen für den Aufbau von Wasch- und Reinigungsmitteln. Als Hauptanforderungen an Builder sind vor allem die Wasserenthärtung, die Verstärkung der Waschwirkung, eine Vergrauungsinhibierung und die Schmutzdispergierung zu nennen. Builder sollen zu der für den Waschprozeß notwendigen Alkalität beitragen, ein hohes Aufnahmevermögen für Tenside zeigen, die Wirksamkeit der Tenside verbessern, positive Beiträge zu den Eigenschaften der Feststoffprodukte beispielsweise in Pulverform liefern, und damit strukturbildend wirken oder auch die Staubproblematik senken. Diese unterschiedlichen Anforderungen lassen sich üblicherweise mit nur einer Builderkomponente allein nicht erfüllen, so daß im Regelfall auf ein System von Buildern und Co-Buildern zurückgegriffen wird.

In großem Umfang werden Aluminosilicate, insbesondere das wasserunlösliche Natriumaluminosilicat Zeolith NaA in Waschmitteln eingesetzt. Diese Zeolithe erfordern zwar insbesondere zur Verhinderung von Inkrustationen den Einsatz von Cobuildern, wie polymeren Polycarboxylaten, eignen sich jedoch hervorragend als Träger für Tenside.

15 Aus dem Stand der Technik sind zahlreiche Verfahren bekannt, die die Trägerfunktion von Aluminosilicaten zur Einarbeitung von Tensiden in pulverförmigen Waschmitteln nutzen. Diese Mittel können sowohl durch Sprühtrocknungsverfahren hergestellt werden, die von Zeolith und tensidhaltigen Slurries ausgehen, als auch über Granulationsverfahren, bei denen Feststoffe, wie insbesondere die Zeolithe, vorgelegt und dann mit flüssigen oder pastenförmigen Tensidzubereitungen beaufschlagt werden. Sollen Zeolith-reduzierte oder sogar Zeolith-freie Waschmittel hergestellt werden, so tritt das Problem auf, daß die physikalischen Eigenschaften wie Lagerfähigkeit und Rieselfähigkeit der Mittel mit sogar Zeolith-freie Waschmittel hergestellt werden, so tritt das Problem auf, daß die physikalischen Eigenschaften wie Lagerfähigkeit und Rieselfähigkeit der Mittel mit abnehmenden Zeolithgehalt schlechter werden. Die Produkte neigen aufgrund des Tensidgehalts zum Verkleben.

25 Mit Wasch- oder Reinigungsmitteln mit reduziertem Gehalt an Zeolithen befaßt sich die DE -A-44 42 977. Es werden extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttdichten oberhalb 600 g/l hergestellt, welche anionische und gegebenenfalls nichtionische Tenside sowie wasserlösliche Buildersubstanzen wie Natriumcarbonat und amorphes Natriumsilicat in dem Maße enthalten, daß auf Zeolith teilweise oder ganz verzichtet werden kann, ohne daß es bei der Extrusion zu verfahrenstechnischen Problemen bei der Herstellung dieser Mittel kommt. Dies wurde dadurch erreicht, daß bei einer Beschränkung des Gehalts an Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) im Mittel auf kleiner 19 Gew.-% der Gehalt aus der Summe an Natriumcarbonat und amorphem Natriumsilicat (jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) 10 bis 40 Gew.-% beträgt, wobei das Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat zu Natriumsilicat im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 10 liegt und das eingesetzte Natriumcarbonat mindestens teilweise in Form eines Granulats vorgelegen hat.

30 In der internationalen Anmeldung Wo 98/54289 werden rieselfähige Pulver mit hohem Tensid- und niedrigem Buildergehalt, und insbesondere niedrigem Zeolithgehalt, erhalten, indem das Basisgranulat zumindest teilweise durch separate Granulate ersetzt wird, die einzelne Inhaltsstoffe in hochkonzentrierter Form enthalten. Bevorzugte Mittel werden aus Anionentensidgranulaten, die mindestens 60 Gew.-% Anionentensid enthalten, Niotensidgranulaten, die mindestens 20 Gew.-% Niotensid enthalten, und Buildergranulaten, die maximal 10 Gew.-% Tensid enthalten, zusammengesetzt.

40 In der älteren deutschen Patentanmeldung 198 58 887.9 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Wasch- und/oder Reinigungsmittelkompaktats mit einer Schüttdichte oberhalb 700 g/l beschrieben, bei dem eine wäßrige Zubereitung eines amorphen Natriumsilicats mit einem Modul Na_2O zu SiO_2 von 1 : 2 bis 1 : 3,3 und eines polymeren Polycarboxylates mit $M = 500$ bis 10 000 g/Mol gemeinsam mit anderen Wasch- und/oder Reinigungsmittelinhaltstoffen in einer Trockeneinrichtung versprüht und ggf. gleichzeitig mit der Trocknung granuliert wird. Das resultierende Basiswaschmittel wird nach optionaler Zumischung weiterer Inhaltsstoffe kompaktiert. Bevorzugt wird der Silicat-Polymer-Slurry 45 sprühtrocknet und die Kompaktierung findet als Extrusion statt. Die so hergestellten Mittel weisen verringerte Zeolithmengen auf oder sind ganz Zeolith-frei, enthalten dafür als Hauptbuilder ein amorphes Silicat in Mengen von 15 bis über 20 Gew.-% und geringe Mengen Soda.

Ein Verfahren, bei dem ein Wasch- oder Reinigungsmittel, welches ein lösliches Buildersystem, das als Hauptbuilder Alkalicarbonat aufweist, enthält, in Form gut riesel- und lagerfähiger Granulate erhalten wird, ist in der Literatur bislang 50 nicht beschrieben. In der älteren deutschen Patentanmeldung 199 12 679.8 wird ein solches Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben, das frei von Phosphaten und Aluminosilicaten ist. Neben dem Hauptbuilder Alkalicarbonat enthält das Mittel im löslichen Buildersystem Silicate, Phosphonate, polymere Polycarboxylate mit einer Molmasse < 10 000 g/Mol und ggf. eine sauer wirkende Komponente. Zu den Vorteilen dieses löslichen Buildersystems zählen eben seine hervorragende Löslichkeit, im Vergleich zu Zeolith-haltigen Mitteln geringere Rückstände auf der Wäsche und eine verbesserte 55 Vergrauungsinhibierung. Darüber hinaus bietet dieses Buildersystem die Möglichkeit es im Verhältnis zum Tensidgehalt des Waschmittels niedrig zu dosieren und eignet sich so insbesondere für Waschmittel mit hohem Tensidgehalt.

Gerade bei solchen Waschmitteln mit hohem Tensidgehalt und verringertem Buildergehalt, wobei die verwendeten Builder zusätzlich noch schlechtere Trägereigenschaften als die klassischen Zeolithe aufweisen, ergeben sich Probleme bei der Herstellung. Wendet man die aus dem Stand der Technik für Zeolith-haltige Mittel empfohlenen Verfahren zur 60 Herstellung eines solches Waschmittels an, so sind die Produkte nur schlecht rieselfähig, verklumpen beim Lagern und lassen sich folglich auch nur schlecht in die Waschmaschine einspülen.

Jetzt wurde ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, die ein lösliches Buildersystem enthalten und im wesentlichen frei von Aluminosilicaten sind, gefunden, das Granulate zur Verfügung stellt, die gut rieselfähig und lagerbar sind.

65 Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Waschmittels, das im wesentlichen kein Aluminosilicat enthält, wobei auf einen Waschmittelbestandteil, der Anionentensid und Buildersubstanzen enthält, zur Erhöhung des Anionentensidgehalts eine Anionentensidsäure aufgesprüht wird.

Insbesondere sind solche Verfahren bevorzugt, bei deren Durchführung in mindestens 2 verschiedenen Verfahrensschritten Aniontensidsäuren zugegeben werden. Dabei ist es insbesondere von Vorteil, wenn die Aniontensidsäure in einem Mischer auf den Waschmittelbestandteil, der Aniontensid und Buildersubstanzen enthält, aufgesprüht wird. Vorzugsweise wird dabei gleichzeitig mit dem Aufsprühen eine Granulation durchgeführt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Waschmittelbestandteil, der Aniontensid und Buildersubstanzen enthält, um ein sprühtrocknetes Basisgranulat.

In einer bevorzugten Variante dieser Ausführungsform wird a) ein Slurry der zur Sprühtrocknung geeignete Waschmittelbestandteile enthält in einem Trockenturm versprüht und auf einen Wassergehalt von maximal 20 Gew.-% getrocknet, b) das sprühtrocknete Basisgranulat mit einem Alkalisalz vermischt, c) auf das Gemisch eine Aniontensidsäure aufgesprüht, und d) dem Compound werden optional weitere Granulate zugemischt.

In dem Slurry werden dabei vorzugsweise saure Vorstufen, wie Aniontensidsäuren, Phosphonsäuren und ggf. saure oder teilneutralisierte Polymere eingesetzt, die mit einem Neutralisationsmittel behandelt werden. Bevorzugte Neutralisationsmittel sind dabei Alkalihydroxide, insbesondere Natriumhydroxid, oder Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat. Neben diesen neutralisierten Inhaltsstoffen enthält der Slurry üblicherweise bereits das Alkalisilicat, Teile des Alkalicarbonats sowie ggf. Natriumsulfat. Der Wassergehalt der zur Sprühtrocknung eingesetzten Slurries liegt üblicherweise im Bereich von 20–50%. Dabei kann die Slurryherstellung und Sprühtrocknung wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0273688 beschrieben erfolgen. Es kann jedoch auch bevorzugt sein, die bei der Neutralisation der sauren Vorstufen freiwerdenden Neutralisationswärme direkt zur Heizung der Slurries zu nutzen.

Zu den Aniontensiden, die in Form der Säurevorstufen in dem Verfahren eingesetzt werden können, zählen insbesondere Sulfonate und Sulfate, aber auch Seifen.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

Geeignet sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch α -Sulfonylierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α -sulfonylierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind α -Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der α -Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegrenzter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside bzw. die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden.

Dabei werden die genannten Tenside in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Form ihrer Säurevorstufen auf einen Waschmittelbestandteil aufgesprüht. Die Neutralisation zu den Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzen bzw. zu löslichen Salzen organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanol-amin, erfolgt während des erfindungsgemäßen Verfahrens. In dem Waschmittel liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Darüberhinaus enthält der Waschmittelbestandteil, auf den die Anionensidsäuren aufgesprüht werden, ebenfalls Anionenside aus den genannten Verbindungsklassen. Die ursprüngliche Einarbeitung der Anionenside in diesen Waschmittelbestandteil kann dabei nach den verschiedensten denkbaren Methoden erfolgen. Insbesondere können hier ebenfalls die Säurevorstufen verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform, bei der es sich bei dem Bestandteil um ein sprühgetrocknetes Basisgranulat handelt, werden die Anionenside über einen Slurry eingebracht. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, wenn die Anionenside, wie oben beschrieben ist, in Säureform in diesen Slurry eingebracht werden und erst im Gemisch mit anderen Waschmittelbestandteilen neutralisiert werden.

In den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mitteln, sind anionische Tenside vorzugsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten. Bevorzugt sind in den Mitteln dabei Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfate oder Mischungen davon enthalten. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die Mittel neben anderen Anionensiden auch Seife enthalten. Dabei wird in einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens nur eine Tensidvorstufe auf den Waschmittelbestandteil aufgesprüht, obwohl das resultierende Mittel durchaus mehrere Anionenside enthält. Insbesondere ist es bevorzugt wenn Alkylbenzolsulfonsäure als Tensidvorstufe aufgesprüht wird.

Handelt es sich bei dem Waschmittelbestandteil um ein sprühgetrocknetes Basisgranulat, so ist es bevorzugt, daß dieses Basisgranulat bereits die übrigen Anionenside enthält. Bei der Sprühtrocknung wird dabei ein Basisgranulat erhalten, das einen Wassergehalt von maximal 20 Gew.-% aufweist. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird das Basisgranulat bei der Sprühtrocknung auf einen Wassergehalt von maximal 15 Gew.-%, vorzugsweise auf maximal 12 Gew.-%, getrocknet. Dieses sprühgetrocknete Basisgranulat wird in einem nächsten Schritt mit Alkalisalz vermischt. Dabei handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform bei dem Alkalisalz um ein Alkalicarbonat oder ein Alkalisulfat oder ein Alkaliphosphat, insbesondere ein Alkalitriphosphat, oder Mischungen aus diesen Salzen. Dabei ist es wiederum bevorzugt, wenn die jeweiligen Natriumsalze eingesetzt werden. Alkalitriphosphat wird vorzugsweise dann eingesetzt, wenn in dem herzustellenden Mittel ein Phosphat-basiertes Buildersystem enthalten sein soll. Soll das Mittel ein lösliches Buildersystem auf Carbonat-Silicat-Basis enthalten, so ist es bevorzugt, wenn hier Alkalicarbonat ggf. in Mischungen mit Alkalisulfat eingesetzt wird. Prinzipiell eignen sich zur Zumischung alle Salze, die geeignet sind Wasser zu binden, dabei ist es jedoch bevorzugt, wenn das Verhältnis von Basisgranulat zu zugemischten Salzen mindestens 5 : 1, vorzugsweise sogar mindestens 10 : 1, insbesondere mehr als 15 : 1 beträgt. Wird Phosphat zugemischt, so kann es jedoch auch bevorzugt sein, die gesamte Menge Phosphat in diesem Schritt zuzugeben. Dann liegt das Verhältnis Basisgranulat zu zugemischten Salzen üblicherweise in Verhältnissen 2 : 1 bis 1 : 1.

Anschließend wird auf dieses Gemisch weitere Anionensidsäure aufgesprüht, wobei zusätzlich auch weitere Inhaltsstoffe, wie nichtionische Tenside aufgesprüht werden können, in einer bevorzugten Ausführungsform wird die Anionensidsäure in Mischung mit nichtionischen Tensiden versprüht. Dieser Schritt dient in erster Linie der Erhöhung des Anionensidgehalts im Basisgranulat. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Schritte des Mischens mit Alkalisalzen und des Aufsprühens der Anionensidsäure in einem Mischer durchgeführt. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, daß die Anionensidsäure in einem Mischer auf das sprühgetrocknete Basisgranulat aufgesprüht wird und gleichzeitig mit dem Aufsprühen granuliert wird. Als Mischer eignen sich dabei die unterschiedlichsten Misch- und Granuliertvorrichtungen. Geeignete Misch- und Granuliertvorrichtungen sind beispielsweise Anlagen vom Typ eines Eirich-Mischers, eines Lödige-Mischers, wie beispielsweise eines Pflugschar-Mischers der Firma Lödige, oder eines Mischers der Firma Schugi. Geeignete Pflugscharmischer weisen als Umlaufgeschwindigkeit der Mischorgane vorzugsweise Geschwindigkeiten zwischen 2 und 7 m/s auf, während andere geeignete Mischer Umlaufgeschwindigkeiten von 3 bis 50 m/s, insbesondere zwischen 5 und 20 m/s aufweisen. Für die Durchführung dieses Verfahrensschritts geeignete Mischer sind beispielsweise Eirich®-Mischer der Serien R oder RV (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), der Schugi Flexomix, die Fukae® FS-G-Mischer (Warenzeichen der Fukae Powtech, Kogyo Co., Japan), die Lödige® FM-, KM- und CB-Mischer (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn) oder die Drais®-Serien T oder K-T (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Mannheim).

Während des Compoundierens des sprühgetrockneten Basisgranulats steigt in bevorzugten Ausführungsformen nicht nur dessen Anionensidgehalt, sondern auch die Teilchendichte der Granulatkörner an. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das sprühgetrocknete Basisgranulat ein Schüttgewicht aus dem Bereich 300 bis 600 g/l auf; während das Compound nach dem Aufsprühen der Anionensidsäure ein im Vergleich zum Basisgranulat erhöhtes Schüttgewicht besitzt. Es ist jedoch in Abhängigkeit von den Verfahrensbedingungen auch möglich, daß zwar die Teilchendichte des sprühgetrockneten Basisgranulats bei der Compoundierung ansteigt, dessen Schüttgewicht aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen jedoch gleich bleibt oder absinkt. In bevorzugten Ausführungsformen steigen jedoch sowohl Teilchendichte als auch Schüttgewicht an. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, wenn das Schüttgewicht während der Compoundierung um mindestens 50 g/l, vorzugsweise um mindestens 100 g/l ansteigt. Die resultierenden Waschmittel weisen nach dem optionalen Zumischen weiterer Granulate von Waschmittelinhaltsstoffen üblicherweise ein Schüttgewicht aus dem Bereich 400 bis 900 g/l auf. Wobei typische Schüttgewichte im Bereich von 500 bis 800 g/l liegen, besonders bevorzugt sind dabei Schüttgewichte oberhalb 550 g/l. Zu den zugemischten Granulaten können dabei insbesondere Compounds, die nichtionische Tenside enthalten, und/oder Compounds, die Bleichmittel enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein teilchenförmiges Waschmittel, das im wesentlichen kein Aluminosilicat enthält, und dadurch gekennzeichnet ist, daß es ein Basisgranulat enthält, das im wesentlichen sprühgetrocknet ist, dessen Anionensidgehalt jedoch nach der Sprühtrocknung nochmals erhöht wurde.

Die Herstellung dieses Waschmittels erfolgt dabei wie bereits oben beschrieben. Neben den ebenfalls bereits beschriebenen Anionensiden enthält das Mittel weitere übliche Waschmittelbestandteile, insbesondere jedoch ein im wesentli-

chen Aluminosilicat-freies Buildersystem. Vorzugsweise handelt es sich bei diesem Buildersystem um ein lösliches Buildersystem.

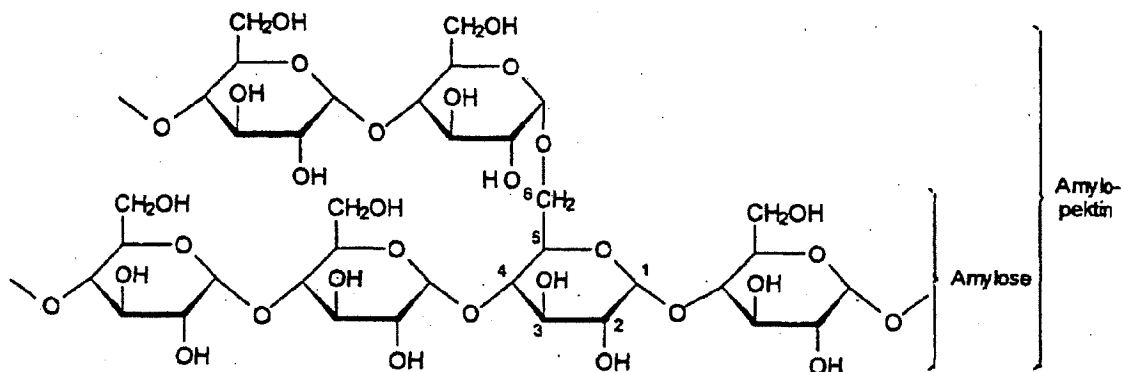
In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich dabei um ein lösliches Buildersystem, wie es in der älteren Deutschen Patentanmeldung 199 12 679.8 beschrieben ist. Es besteht im wesentlichen aus Alkalisilicat mit einem Modul $M_2O : SiO_2$, wobei M für ein Alkalimetallion steht, aus dem Bereich von 1 : 1,7 bis 1 : 3,3, Alkalicarbonat, polymerem Polycarboxylat mit einer Molmasse kleiner 10000 g/mol, zur Komplexbildung befähigtem Phosphonat und gegebenenfalls eine sauer wirkenden Komponente besteht.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um ein lösliches Buildersystem, das im wesentlichen aus Alkalisilicat mit einem Modul $M_2O : SiO_2$, wobei M für ein Alkalimetallion steht, aus dem Bereich von 1 : 1,7 bis 1 : 3,3, Alkalicarbonat, oxidativ modifiziertem Oligosaccharid, zur Komplexbildung befähigtem Phosphonat und gegebenenfalls eine sauer wirkenden Komponente besteht. Ein derartiges Buildersystem ist in einer parallel anhängigen Patentanmeldung beschrieben.

Bei dem gemäß dieser Ausführungsform einzusetzenden oxidativ modifizierten Oligosaccharid handelt es sich dabei um eine Verbindung, die aus der Substanzklasse der oxidierten Stärken oder Stärkederivate, insbesondere der thermisch oder enzymatisch abgebauten Stärkederivate, ausgewählt ist. Stärke gehört ebenso wie Glykogen oder Cellulose zu den Homoglykanen. Stärke besteht aus 3 verschiedenen D-Glucopyranose-Polymeren, der Amylose, dem Amylopektin und einer sogenannten Zwischenfraktion, die auch als anormales Amylopektin bezeichnet wird, sowie Wasser (ca. 20%, je nach Sorte und Lagerungsbedingungen), kleineren Mengen Eiweiß, Fetten und esterartig gebundener Phosphorsäure. Der Gehalt der Stärke an diesen Bestandteilen schwankt je nach Sorte. Höhere Pflanzen enthalten 0-40% Amylose bezogen auf die Trockensubstanz. Die Zwischenfraktion steht strukturell zwischen der Amylose und dem Amylopektin. Bei analytischen Bestimmungen der Stärke wird die Zwischenfraktion meist dem Amylopektin zugerechnet.

Amylose besteht aus überwiegend linear α -1,4-glykosidisch verknüpfter D-Glucose. Als Diffusionsamylose bezeichnet man den Teil der Amylose, der in Wasser bei Temperaturen $<100^\circ C$ löslich ist. Bei Temperaturen von $60-70^\circ C$ erhält man Diffusionsamylose, die frei ist von Amylopektin. Stärke mit mehr als 70% Amylose wird als Hochamylose-Stärke bezeichnet, z. B. Markerhsen-Stärke (70% Amylose) und Amylomais-Stärke ($>50\%$ Amylose). Der Wasser- und Amylose-Gehalt von Stärke wird durch NIR-Spektroskopie bestimmt. Die Ketten bilden Doppelhelices.

Amylopektin enthält neben den für Amylose beschriebenen α -1,4-Verknüpfungen auch in einer Menge von 4-6% α -1,6-Bindungen



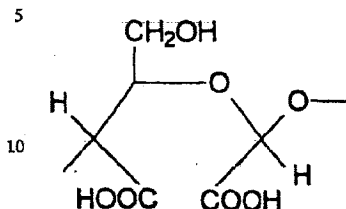
Der durchschnittliche Abstand zwischen den Verzweigungsstellen beträgt etwa 12 bis 17 Glucose-Einheiten. Die Molmasse ($M_R = 107-108$) entspricht ca. 105 Glucose-Einheiten, womit Amylopektin zu den größten Biopolymeren gehört. Die Verzweigungen sind derart über das Molekül verteilt, daß sich eine Büschelstruktur mit relativ kurzen Seitenketten entwickelt. Zwei dieser Seitenketten bilden jeweils eine Doppelhelix. Durch die vielen Verzweigungsstellen ist Amylopektin in Wasser relativ gut löslich und wird enzymatisch besser abgebaut. Mit steigendem Amylopektin-Gehalt nimmt die Kristallinität eines Stärkekorns zu und die Verkleisterungsenergien steigen an. Stärken, die ausschließlich Amylopektin enthalten (von bestimmten Mais- und Kartoffelsorten), nennt man Wachsvarietäten. Das Aussehen der Stärkekörner ist typisch für die jeweilige Stammpflanze. Amylose liefert Komplexe, in denen organische oder andere Moleküle in der Helixstruktur eingelagert werden; mit Iod bildet sie den blau gefärbten Iod-Stärke-Komplex, dessen Absorptionsmaximum von der Kettenlänge der Amylose abhängig ist. Amylopektin bildet einen rötlich braunen Komplex mit Iod. Amylose kann von Amylopektin durch Zusatz von n-Butanol zu einer heißen Stärke-Dispersion abgetrennt werden: Beim Abkühlen fällt der Amylose-n-Butanol-Komplex aus.

Stärke ist ein Reservekohlenhydrat, das von vielen Pflanzen in Form von 1-200 μm großen Stärke-Körnern in verschiedenen Pflanzenteilen gespeichert wird, z. B. in Knollen oder Wurzeln [Kartoffeln, Maranta (Arrowroot), Maniok (Tapioka), Batate], in Getreide-Samen (Weizen, Mais, Roggen, Reis, Gerste, Hirse, Hafer, Sorghum), in Früchten (Kastanien, Eicheln, Erbsen, Bohnen und anderen Hülsenfrüchte, Bananen) sowie im Mark (Sagopalme).

Die Gewinnung von Stärke aus pflanzlichen Rohstoffen erfolgt vorzugsweise aus Mehl von Mais, Kartoffeln, Weizen, Reis u. Maniok (Tapioka), wobei die Stärke-Körner nach Abtrennung des Klebers mechanisch auf nassem Wege aus dem Zeilverband herausgelöst werden; weltweit ist Mais die bedeutendste Stärke-Stammpflanze.

Oxidationsprozesse an Stärke oder Stärkederivaten, insbesondere Stärkepyrolisaten oder enzymatischen Abbauprodukten der Stärke, können prinzipiell mit jedem geeigneten Oxidationsmittel durchgeführt werden. Dabei können endständige Aldehydgruppen zu Säurefunktionen oxidiert werden und/oder Alkoholfunktionen zu Aldehyd- oder Säurefunktionen oxidiert werden. Bevorzugt eingesetzte oxidativ modifizierte Stärkederivate enthalten jedoch im wesentlichen nur Alkohol und Säurefunktionen. Das Vorliegen von Aldehydfunktionen ist in den erfindungsgemäß bevorzugten Stärkederivaten unerwünscht. Prinzipiell zählen zu den oxidierten Stärken jedoch auch die Dialdehydstärken, die bei der

Behandlung von Stärken mit selektiv wirkenden Oxidationsmitteln, wie z. B. Periodsäure, anfallen. Diese Polymere neigen jedoch zur Vernetzung unter Ausbildung wasserunlöslicher Filme. Daher ist ihr Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln weniger bevorzugt und nur in Kombination mit ganz bestimmten Inhaltsstoffen möglich. Werden diese Dialdehydstärken noch weiter bis zur Dicarboxystärke oxidiert, in denen Einheiten des folgenden Typs



als komplexierende Gruppe vorliegen, so können derartige Verbindungen sehr wohl in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthalten sein.

Grob zusammenfassend gilt: Eine Vielzahl von Oxidationsmitteln ist für die Oxidation von Polysacchariden, insbesondere von ausschließlich aus Glucose aufgebauten Polyglucosanen gebräuchlich. Genannt seien beispielsweise (Luft)-Sauerstoff, Wasserstoff-Peroxid, Natriumhypochlorit beziehungsweise -bromit, Periodsäure beziehungsweise Periodate, Blei(IV)-Acetat, Stickstoffdioxid und Cer(IV)-Salze. Diese Oxidationsmittel reagieren sehr unterschiedlich mit den Anhydroglucoseeinheiten. So bewirken beispielsweise Perjodate oder Blei(IV)-Acetat eine C-C Spaltung der Anhydroglucose-Ringe; man erhält aus Cellulose die sogenannte 2,3-Dialdehydcellulose und analog aus Stärke Dialdehydstärke. Bekannt ist außerdem, daß bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Cellulose die Oxidation der primären Alkoholgruppe zur Carboxylgruppe die weitaus überwiegende Reaktion ist. Das Oxidationsmittel, in der Regel im Gleichgewicht mit Distickstofftetroxid vorliegend, kann dabei gasförmig oder gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt werden. Auch von der Stärke ausgehend lassen sich entsprechend weitgehend selektive Oxidationen der primären Alkoholgruppe der Anhydroglucoseeinheiten zur Carboxylgruppe bewerkstelligen. So ist aus der US-amerikanischen Patentschrift US 2 472 590 die Oxidation von Stärke mit gasförmigem oder in Wasser beziehungsweise in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gelöstem Stickstoffdioxid bekannt.

Unter diesen Bedingungen erhält man die annähernd vollständige Umwandlung der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen erst nach sehr langen Reaktionszeiten, die unter Umständen bis zu mehreren Tagen betragen können. Außerdem werden bei den bekannten Verfahren hohe Stickstoffdioxidmengen, bezogen auf zu oxidierendes Polysaccharid, benötigt. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110 ist eine wesentliche Verbesserung der Herstellung derartiger Oxidationsprodukte von Polysacchariden bekannt. Die dort offenbarte Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß Polycarboxylate aus Polysacchariden in einem einfachen Verfahren in hohen Ausbeuten zu gewinnen sind, wenn die Oxidationsreaktion mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid in Gegenwart von Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen und vorzugsweise bei erhöhten Drucken durchgeführt wird. Die Formulierung "Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid" steht dabei für das unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen vorliegende Gleichgewichtsgemisch aus Stickstoffdioxid und seinem Dimeren Distickstofftetroxid.

Wenn man die in diesem Dokument beschriebene Variante der suspensions- und lösungsmittelfreien Oxidation mit gasförmigem Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid durchführt, erhält man ein selektiv an C₆ oxidiertes Polysaccharid in fester Form. Für den direkten Einsatz als Builder oder Builderkomponente (Cobuilder) in Wasch- oder Reinigungsmitteln ist diese wenig wasserlösliche Säureform weniger bevorzugt; man bevorzugt in der Regel den Einsatz des oxidierten Polysaccharids in Form eines wasserlöslichen Salzes, das heißt des Neutralisationsproduktes der bei der Oxidation anfallenden Polycarbonsäure. Diese Neutralisation kann mit wäßriger Base durchgeführt werden. Bei dieser Vorgehensweise gelangt man zu wäßrigen Lösungen des Polycarboxylats, die, wenn man das Polycarboxylat als Feststoff benötigt, einen energieaufwendigen Trocknungsschritt notwendig machen. Hinzunehmen kann dies bei der Herstellung fester Wasch- oder Reinigungsmittel sein, wenn man einen wäßrigen Aufarbeitungsschritt zur Entfernung von Nitrat und Nitrit direkt nach der eigentlichen Oxidationsreaktion und das Weiterverarbeiten der wäßrigen neutralisierten Polycarboxylatlösung im Rahmen von Sprühtrocknungsprozessen vorsieht. Nachteilig ist hierbei das Anfallen von wäßrigen Polycarboxylatlösungen im Rahmen von Herstellverfahren von Wasch- und Reinigungsmitteln, die das Zusammenmischen von Feststoffkomponenten beinhalten, da hierbei das Entfernen von Wasser aus der Polycarboxylatlösung und die Überführung des gelösten Polycarboxylats in einen Feststoff unumgänglich ist.

Bei einer bevorzugten in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 26 443 beschriebenen Verfahrensvariante, gemäß der sowohl auf die wäßrige Aufarbeitung der Umsetzungsprodukte von Polysacchariden mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid wie auch auf deren Vakuumbehandlung verzichtet werden kann und man dennoch zu Produkten mit akzeptabel niedrigen Nitrat- und Nitritgehalten gelangt, wenn man vor Abschluß der eigentlichen Oxidationsreaktion die Zufuhr des Oxidationsmittels Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid beendet und die Temperatur auf einen Wert oberhalb der Reaktionstemperatur erhöht, erscheint die wäßrige Neutralisation der so hergestellten Polycarbonsäure und die anschließende Trocknung der wäßrigen Polycarboxylatlösung geradezu paradox.

Daher ist ein Verfahren zur Herstellung von festen Polycarbonsäuresalzen aus Polysacchariden durch Oxidation mit gasförmigem Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen und wenigstens anteilsweiser Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die feste Polycarbonsäure mit einem festen Neutralisationsmittel vermischt, besonders bevorzugt. Dieses Verfahren ist in der Patentanmeldung DE-A-195 07 717 beschrieben.

Dabei wird die der Neutralisation vorangehende Oxidation des Polysaccharids vorzugsweise so geführt wie in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 26 443 beschrieben. Dies bedeutet, daß man die Reaktion des zu oxidierenden Polysaccharids mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid nur so lange durchführt, daß der gewünschte Oxidationsgrad, daß heißt der Umwandlungsgrad der primären Alkoholgruppen in Carboxylgruppen, nur zu höchstens 90%, vorzugs-

weise zu 60% bis 85% und insbesondere zu 65% bis 80% erreicht wird. Das vollständige Erreichen des gewünschten Oxidationsgrades erfolgt dabei erst in der Nachoxidationsphase, das heißt bei beendeter Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid-Zufuhr und im Vergleich zur Oxidationsphase um mindestens 10°C, vorzugsweise 15°C bis 80°C und insbesondere 20°C bis 50°C erhöhten Temperatur. Dabei ist darauf zu achten, daß durch die Erhöhung der Temperatur eine Obergrenze von 160°C möglichst nicht überschritten wird, da bei höheren Temperaturen zunehmend Zersetzung beobachtet wurde.

Die vor Erreichen des vollständigen Umsatzes abzubrechende Oxidationsreaktion wird vorzugsweise bei Temperaturen von 30°C bis 70°C, insbesondere von 40°C bis 60°C durchgeführt. Dabei kann Sauerstoff, allein oder im Gemisch mit unter den Reaktionsbedingungen inertem Gas, anwesend sein, dessen Zugabe einmalig beim Reaktionsbeginn oder mehrfach, gewünschtenfalls kontinuierlich, während der Reaktion erfolgen kann. Bei letztgenannter Reaktionsführung kann die Oxidationsreaktion bekanntlich temperatur- oder druckabhängig über die Sauerstoffdosierung gesteuert werden. Vorzugsweise regelt man die Sauerstoffzugabe so, daß die Reaktionstemperatur im Bereich von 30°C bis 70°C bleibt.

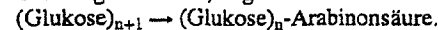
Als inerte, das heißt bei den jeweils gewünschten Verfahrensbedingungen nicht reagierende Gase können Edelgase wie Helium oder Argon und Kohlendioxid, insbesondere aber Stickstoff, Stickstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid, aber auch beliebige Mischungen derartiger Gase eingesetzt werden. Der Sauerstoffgehalt in der Gasmischung liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1 Vol.-% bis 30 Vol.-%, insbesondere von 3 Vol.-% bis 10 Vol.-%. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet die Zuführung von Sauerstoff durch das Aufpressen von Luft.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktionssystem vor Beginn der Oxidationsreaktion ein Druck von weniger als 10 bar, insbesondere von 2 bar bis 6 bar, bei der gewünschten Reaktionstemperatur durch Aufpressen eines genannten Inertgases eingestellt wird und anschließend Sauerstoff oder ein Gemisch aus Sauerstoff mit einem genannten Inertgas, mehrfach, gewünschtenfalls kontinuierlich, aufgepresst wird. Die Zugabe von Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid kann dabei vor oder nach der Sauerstoffzugabe beziehungsweise dem Beginn der Sauerstoffzugabe erfolgen. Dabei kann es erforderlich sein, das Reaktionsgefäß nach dem anfänglichen Aufpressen des Inertgases auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufzuheizen. Während des Ablaufs der Oxidationsreaktion, die zweckmäßig unter intensiver Durchmischung der Reaktionspartner erfolgt, kann die Reaktionstemperatur in der Regel ohne äußere Heizung allein durch die Zugabemenge des Sauerstoffs gehalten werden.

Bei dem Oxidationsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens gelangt das Oxidationsmittel aus der Gasphase direkt auf die festen, möglichst intensiv durchmischten Polysaccharidsubstrate zur Einwirkung. Bevorzugt ist dabei die Oxidation in einer Wirbelschicht aus Polysaccharid, deren Wirbelmittel ein Stickstoffdioxid-haltiges Gas ist. Ein solches Oxidationsverfahren ist in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 02 851 beschrieben. Unter Wirbelschicht soll dabei – ohne auf diese Art der Erzeugung beschränkt zu sein – die Erscheinung verstanden werden, die zu beobachten ist, wenn auf waagrechten, perforierten Böden lagerndes feinkörniges Schüttgut von unten von Gasen, als Wirbelmittel bezeichnet, durchströmt wird.

Eine insbesondere bevorzugte Klasse oxidativ modifizierter Oligosaccharide sind oxidierte Dextrin-Derivate. Dextrine sind beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30 000 g/mol. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt.

Ebenfalls bevorzugt ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Bevorzugtes Monomer in diesem nach oxidativer Modifikation erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden Oligosaccharid ist Glukose. Der mittlere Oligomerisierungsgrad, der als analytisch zu ermittelnde Größe auch gebrochene Zahlenwerte annehmen kann, liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10. Das vorzugsweise als Builder beziehungsweise Cobuilder eingesetzte Oligosaccharid ist an seinem ursprünglich reduzierenden Ende oxidativ unter Verlust eines C-Atoms modifiziert worden. Falls das ursprünglich reduzierende Ende des Oligosaccharids eine Anhydroglukose-Einheit gewesen ist, liegt nach Modifikation eine Arabinonsäure-Einheit vor:



Diese oxidative Modifikation kann beispielsweise mit Hilfe von Fe-, Cu-, Ag-, Co- oder Ni-Katalysatoren, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 beschrieben, mit Hilfe von Pd-, Pt-, Rh- oder Os-Katalysatoren, wie in der europäischen Patentschrift EP 0 232 202 beschrieben, oder mittels eines Chinon/Hydrochinon-Systems im Alkalischen unter Zusatz von Sauerstoff und gegebenenfalls Nachbehandlung mit Wasserstoffperoxid erfolgen. Bei dem mittels derartiger Oxidationsverfahren modifizierbaren Oligosaccharid-Ausgangsstoff handelt es sich vorzugsweise um ein Oligosaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 20 bis 50. Brauchbar sind insbesondere sogenannte Glucosesirupe (DE 20–37) und die oben erwähnten Dextrine, die beide durch partielle Hydrolyse von Stärke, die nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden kann, zugänglich sind und die als solche oder in höherpolymerer Form, beispielsweise als Stärke in obengenannten Oxidationsverfahren eingesetzt werden können, wenn unter den Bedingungen der Oxidation auch ein entsprechender Abbau der Polymerkettenstruktur

der Stärke stattfindet. Vorzugsweise weisen die so oxidativ modifizierten Oligosaccharide am ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$ eine Gruppe $-\text{COOH}$ auf.

In erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln ist vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% des oxidativ modifizierten Oligosaccharids, das normalerweise in Form seines Alkalisalzes eingesetzt wird, enthalten. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Waschverfahrens sind Konzentrationen an oxidativ modifiziertem Oligosaccharid in der Waschflotte von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% bevorzugt.

Insbesondere ist es bevorzugt, wenn das lösliche Buildersystem gemäß einer der beschriebenen Ausführungsformen weniger als 40 Gew.-% des gesamten Mittels ausmacht und das Alkaliprodukt des Mittels in dem Bereich von 7,0 bis 11,4 liegt.

Das Alkaliprodukt ist eine Größe, die Aussagen über die Alkalität von Wasch- oder Reinigungsmitteln zuläßt. Zur Bestimmung des Alkaliprodukts wird eine pH-Titration einer 10 Gew.-%-igen Lösung des Mittels in Wasser mit einer pH-Elektrode und 1,0 molarer Salzsäure durchgeführt. Dabei errechnet sich das Alkaliprodukt wie folgt:

$$\text{Alkaliprodukt} = \frac{10 \cdot 0,4 \cdot V}{E \cdot 6} + \text{Anfangs} - \text{pH}$$

V: Verbrauch an 1,0 molarer HCl bei pH = 10 (in ml)

E: Einwaage in g

Anfangs-pH: pH der 10gew.-%-igen Lösung

Liegt das Alkaliprodukt über 10, so läßt es Aussagen über den Anfangs-pH sowie über das Puffervermögen der Lösung zu; liegt es bei oder unter 10, so ist es identisch mit dem Anfangs-pH, Aussagen über das Pufferverhalten der Lösung sind aus der Größe dann nicht möglich.

Das Alkaliprodukt der erfindungsgemäßen Mittel liegt in dem Bereich von 7,0 bis 11,4. Vorzugsweise liegt es in dem Bereich 8,5 bis 11,2, wobei die Mittel in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein Alkaliprodukt von $10,7 \pm 0,4$ aufweisen.

Bei den im Buildersystem eingesetzten Alkalicarbonaten handelt es sich vorzugsweise um Natrium- und/oder Kaliumcarbonat, wobei insbesondere der Einsatz von Natriumcarbonat bevorzugt ist. Dabei wird der Gehalt an diesen Alkalicarbonaten vorzugsweise so gewählt, daß der Gehalt an in der Waschflotte aktivem Alkalicarbonat 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, des gesamten Mittels ausmacht.

Bei den polymeren Polycarboxylaten handelt es sich vorzugsweise um Homo- oder Copolymere, die Acrylsäure- und/oder Maleinsäureeinheiten enthalten. Im Rahmen dieser Erfindung werden besonders bevorzugt Homopolymere eingesetzt, wobei hier wiederum Polyacrylate bevorzugt sind. Üblicherweise werden die Polyacrylate in Form von Natriumsalzen eingesetzt. Insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 3000 bis 8000 und besonders bevorzugt von 4000 bis 5000 g/mol aufweisen, haben sich als erfindungsgemäß besonders gut geeignet erwiesen. Bei den in dieser Schrift für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich um gewichtsmittlere Molmassen M_w , die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen. Diese polymeren Polycarboxylate sind in einer bevorzugten Ausführungsform in dem Mittel vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 6,5 Gew.-%, enthalten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Mittel können auch die üblicherweise als Cobuilder eingesetzten copolymeren Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure, enthalten, die eine Molmasse zwischen 20 000 und 70 000 g/mol aufweisen. Als besonders geeignet haben sich dabei Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise in der EP-B-727448 Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen. In einer bevorzugten Variante werden dabei sowohl diese Copolymere als auch die oben beschriebenen Polyacrylate in dem Verfahren eingesetzt, wobei das Verhältnis des Polyacrylats zu dem Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer in dem Bereich 2 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 15, liegt. Der Gehalt solcher langkettiger Polycarboxylate in den Mitteln liegt vorzugsweise bei maximal 5 Gew.-%. In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel neben dem polymeren Polycarboxylat mit einer Molmasse kleiner 10 000 g/mol kein weiteres Polymer der Acrylsäure, insbesondere auch kein Copolymer der Acrylsäure mit Maleinsäure.

Dabei können die beschriebenen als Cobuilder geeigneten Homo- und Copolymere der Acrylsäure auch in Mischung mit den bereits weiter oben beschriebenen oxidativ modifizierten Oligosacchariden vorliegen. Es sind in einzelnen Ausführungsformen dabei insbesondere Mischung der homopolymeren Polyacrylsäure mit oxidativ modifizierten Oligosacchariden als auch Mischungen der beschriebenen Copolymere mit diesen Polysacchariden bevorzugt.

Bei den Alkalisilicaten handelt es sich in erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsformen um amorphe Natriumsilicate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber her-

kömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate. Granulare amorphe Alkalisilicate mit Schüttgewichten von mindestens 700 g/l lassen sich beispielsweise nach einem in der Patentanmeldung WO 97/34977 beschriebenen Verfahren herstellen, das von der Sprühtrocknung ausgeht und die Verdichtung des sprühgetrockneten Beads einschließt. Dabei wird das sprühgetrocknete Bead vermahlen und gleichzeitig oder anschließend unter Zugabe eines flüssigen Granulierhilfsmittels granuliert, wobei Schüttgewichte von mindestens 700 g/l – bis hin zu oberhalb 1000 g/l – eingestellt werden.

Insbesondere können die Alkalisilicate erfindungsgemäß auch in Zubereitungsformen eingesetzt werden, in denen sie gemeinsam mit Alkalicarbonat vorliegen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch 6-Natriumdisilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Unabhängig davon, welches Alkalisilicat eingesetzt wird, beträgt der Gesamtgehalt an Alkalisilicat in den Mitteln vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Eine weitere Komponente des Buildersystems bilden Phosphonate. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylenetriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden. Derartige Phosphonate sind in den Mitteln üblicherweise in Mengen von 0,05 bis 2,0 Gew.-% enthalten, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%.

Aluminosilicate sind in den Mitteln nicht oder nur in geringen Mengen enthalten. Wenn sie enthalten sind, dann jedoch nicht wegen ihrer wasserenthärtenden Wirkung oder ihrer Trägerfunktion. Sie können lediglich dann enthalten sein, wenn sie als Granulierhilfsmittel, beispielsweise zur Abpuderung, verwendet werden. Dementsprechend liegt der Gehalt an kristallinen Aluminosilicaten in den Mitteln bei weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise sogar bei weniger als 3 Gew.-%. Als Aluminosilicate werden dabei vorzugsweise die Zeolithe A, P, X und Y eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Mischungen aus A, X, Y und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP (z. B. Doucil A24®; Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Von besonderem Interesse ist auch ein cokrystallisiertes Natrium/Kalium-Aluminumsilicat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX® (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S. p. A.) im Handel erhältlich ist.

Dabei ist es bevorzugt, wenn die Builderkomponenten größtenteils in dem sprühgetrockneten Basisgranulat enthalten sind. Insbesondere ist es im Sinne der Erfindung vorteilhaft, wenn Alkalisilicat, polymeres Polycarboxylat, Phosphonat und zumindest ein Teil des Alkalicarbonats in dem sprühgetrockneten Basisgranulat enthalten sind. Diese Komponenten können dann bereits bei der Sprühtrocknung als Träger fungieren.

In einer weiteren ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel ein Phosphat-basiertes Buildersystem. Bei dem hier eingesetzten Phosphat, kann es sich um Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden im Bereich von 5 bis 1000, insbesondere von 5 bis 50, sowie um Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen handeln. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, wenn das Pentanatriumtriphosphat, auch Natriumtripolyphosphat oder kurz STP bzw. STPP genannt, eingesetzt wird.

Neben diesen erfindungswesentlichen Bestandteilen können die Mittel weitere in Waschmitteln übliche Bestandteile aufweisen. Hier sind insbesondere kationische, zwitterionische und amphotere Tensiden, vor allem aber nichtionische Tenside zu nennen.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talg- oder Oleyalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12} - C_{14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_9 - C_{11} -Alkohole mit

7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können – wie oben beschrieben – auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl – die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann – zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht:



Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylenrest oder einen Arylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁵ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Als Niotenside sind C₁₂-C₁₈-Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO bevorzugt, während als Bindemittel – wie oben beschrieben – vor allem höher ethoxylierte Fettsäuremethylester vorteilhaft sind. Insbesondere C₁₂-C₁₈-Fettsäuremethylester mit 10 bis 12 EO können sowohl als Tenside als auch als Bindemittel eingesetzt werden.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-trissulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die ge-

nannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO95-A-/19955 beschrieben werden.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat, das Natriumperboratmonohydrat und das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloinopersäure oder Diperdodecandisäure. Wie bereits weiter oben ausgeführt wird in einer bevorzugten Ausführungsform Natriumpercarbonat als Bleichmittel eingesetzt.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze wie Sulfate und Chloride in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18} - C_{24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwache und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethyldiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonem, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethyldiamiden bevorzugt.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Auch Oxireduktasen sind geeignet.

Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich zu Phosphonaten können die Mittel noch weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen

sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaninogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Beispiele

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel wurden sprühtrocknete Turmpulver mit einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 hergestellt. Dazu wurde ein Slurry, in dem als saurer Vorläufer Sulfonsäuren, Fettsäuren und Phosphonsäuren vorgelegt wurden, mit einem Überschuss an Natriumcarbonat umgesetzt. Anschließend wurde der Slurry sprühtrocknet. Durch Wählen einer geeigneten Slurry-Zusammensetzung wurden Turmpulver entsprechend der Zusammensetzungen E1-E3 erhalten (Tabelle 1).

Tabelle 1

Zusammensetzung des sprühtrockneten Turmpulvers [Gew.-%]

Zusammensetzung	E1	E2	E3
Alkylbenzolsulfonat	15,0	15,0	15,0
Seife	2,0	2,7	1,8
Natriumcarbonat	30,0	40,0	15,0
Silicat	7,0	8,0	15,0
Polyacrylat	6,5	8,0	-
HEDP	0,3	0,4	0,4
Natriumsulfat	29,5	14,0	44,0
Wasser	9,0	11,0	6,5
Rest	0,7	0,9	2,3
Schüttgewicht (g/l)	330	370	340

Silicat: amorphes Natriumsilicat mit $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 2,4$

Polyacrylat: Norasol LMW 45N®; Polyacrylsäure, Natrium-Salz; $M = 4500 \text{ g/mol}$; Handelsprodukt der Firma NorsoHaas

HEDP: Hydroxyethandiphosphonat

Tabelle 2

Compoundiertes Turmpulver [Gew.-%]

	E1	E2	E3
Turmpulver	86,5	78,0	55,0
Arliconsäure	10,0	13,0	1,8
C _{12/18} -Fettalkoholethoxylat (EO = 7)	—	4,0	1,25
Natriumcarbonat	2,0	2,5	1,25
Natriumtripolyphosphat	-	-	37,5
Natriumsulfat	1,5	2,5	3,2
Schüttgewicht (g/l)	370	420	430

Zur Anreicherung des Turmpulvers mit Tensid, wurde das Basisgranulat in einem Mischer (CB-Mischer; Firma Lödige) mit Natriumcarbonat und Natriumsulfat bzw. Natriumtripolyphosphat beaufschlagt. Auf diese Mischung wurde Alkylbenzolsulfonsäure (Arliconsäure) und in E2 und E3 zusätzlich das Niotensid aufgesprüht. Es bildeten sich in Tabelle 2 angegebenen Compounds, denen nachträglich weitere Waschmittelinhaltsstoffe, wie im Falle von E1 und E3 Bleichmittel, sowie Duftstoffe, Enzyme und optische Aufheller nachträglich zugemischt wurden. Die Zusammensetzung der resultierenden Waschmittel ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Zusammensetzung der resultierenden Waschmittel [Gew.-%]

	E1	E2	E3
Alkylbenzolsulfonat	12	21	8
C _{12/18} -Fettalkoholethoxylat (EO=7)	2	3,5	4,2
Seife	1	1,5	0,8
Natriumcarbonat	15	26	8,0
Disilicat 2,4	2,5	5	6,5
Polyacrylat	2,5	4,5	-
HEDP	0,1	0,2	0,2
Natriumperborat tetrahydrat	12	-	17
TAED	4	-	2
Natriumsulfat	42	25	18,5
Natriumtripolyphosphat	-	-	30
Wasser	4	7,5	3
sonstige Salze	5,4	5,8	1,8
Schüttgewicht (g/l)	560	770	450

Die so erhaltenen Waschmittel sind gut rieselfähig, lagerstabil und lassen sich hervorragend in die Waschmaschine einspülen. Mit den Mitteln E1 und E2 wurden die folgenden Tests zum Einspül- und Rückstandsverhalten durchgeführt:

L-Test

Zur Bestimmung des Rückstandsverhaltens bzw. des Löslichkeitsverhaltens wurden in einem 2 l-Becherglas 8 g des zu testenden Mittels unter Rühren (800 U/min mit Laborrührer/Propeller-Rührkopf 1,5 cm vom Becherglasboden entfernt zentriert) in 1 l Wasser eingestreut und 1,5 Minuten bei 30°C gerührt. Der Versuch wurde mit Wasser einer Härte von 16°d durchgeführt. Anschließend wurde die Waschlauge durch ein Sieb (80 µm) abgesehen. Das Becherglas wurde mit sehr wenig kaltem Wasser über dem Sieb ausgespült. Es erfolgte eine 2fach-Bestimmung. Die Siebe wurden im Trockenschrank bei 40°C ± 2°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Waschmittelrückstand ausgewogen. Der Rückstand wird als Mittelwert aus den beiden Einzelbestimmungen in Prozent angegeben. Bei Abweichungen der Einzelergebnisse um mehr als 20% voneinander werden üblicherweise weitere Versuche durchgeführt; dies war bei den vorliegenden Untersuchungen aber nicht erforderlich.

R-Test

In eine Bottichwaschmaschine (TYP Arcelik) wurden zunächst 30 l Wasser eingelassen, 90 g des Mittels hinzugeben und durch Rühren gelöst. Anschließend wurde die Wäsche, bestehend aus verschiedenen dunkelbunten pflegeleichten Feinwäscheteilen aus Wolle, Baumwolle, Polyamid und Polyacrylnitril eingelegt und die Maschine auf eine Temperatur von 30°C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde die Wäsche 18 Minuten durch Betätigen des Bewegers gewaschen, im Anschluß daran die Waschflotte abgelassen, dreimal mit je 30 l Wasser gespült und die Wäsche 15 Sekunden geschleudert. Die Wäsche wurde mit einem Infrarotstrahler getrocknet und von 5 geschulten Personen nach folgendem Schema benotet (Mittelwertbildung):

Note 1: einwandfrei, keine erkennbaren Rückstände

Note 2: tolerierbare, vereinzelte, noch nicht störende Rückstände

Note 3: erkennbare, bei kritischer Beurteilung bereits störende Rückstände

Note 4: deutlich erkennbare und störende Rückstände in steigender Anzahl und Menge

E-Test

Zur Bestimmung des Einspülverhaltens wurden die Waschmittel in Haushaltstrommelwaschmaschinen mit Einspül-
schublade bei einem Wasserdruck von 0,5 bar getestet. Testmaschinen war eine Miele W918. Es wurden 5 Bestimmungen durchgeführt. Aus den Resultaten wurde dann der unten angegebene Mittelwert gebildet. Dazu wurden 80 g der Mittel pro Waschvorgang in die Einspülkammer gegeben. Das Leitungswasser, mit dem die Mittel in die jeweilige Maschine, welche mit 3,5 kg Trockenwäsche belegt war, eingespült wurde, besaß eine Wasserhärte von 16°d. Nach beendeter Einspülung wurden die Waschmittelrückstände aus der Einspülschublade und der Einspülkammer getrennt mit einem Gummiwischer auf ein Uhrglas gegeben und ausgewogen. Von diesen feuchten Rückständen wurden 30% Feuchtigkeit subtrahiert. Die "Trockenrückstände" aus Schublade und Kammer wurden addiert und aus der Summe der Mittelwert gebildet, der in der Tabelle 4 angegeben ist.

Klumptest

Die Rieselfähigkeit der erfindungsgemäßen Mittel wurde mit Hilfe eines Klumptests überprüft. Hierzu wurden 15 ml des jeweiligen Compounds in einen 25 ml Meßzylinder abgemessen und in einen Edelstahlzylinder, der in einer Porzellanschale stand, überführt. Dann wurde ein Edelstahlstempel, ohne daß das Pulver zusammengedrückt wurde, in den Zylinder eingesetzt und mit einem Gewicht von 500 g belastet. Nach 30 Minuten bzw. 24 Stunden wurde das Gewicht entfernt, der Zylinder angehoben und das Mittel mit dem Stempel herausgedrückt. Der Test wurde bei Raumtemperatur bzw. bei 40°C durchgeführt. Zerfällt der Preßling beim Herausdrücken, so wird der Klumptest mit "0" benotet. Ansonsten wird auf die Schale mit dem Preßling ein Gefäß gesetzt, in das soviel Wasser gegeben wird, bis der Preßling zerbricht. Die benötigte Wassermenge wird in Gramm als Klumptestnote angegeben (Tabelle 4).

Tabelle 4

Ergebnisse der Tests zum Auflösungsverhalten

	E1	E2	E3
E-Test [g]	0	6	3
L-Test [%]	4,1	4,7	4,5
R-Test [Note]	2,7	3,1	3,7
Klumptest [g]	70	0	0

Die untersuchten Mitteln zeigten bei allen Tests (wie in Tabelle 4 angegeben) befriedigende bis sehr gute Ergebnisse.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Waschmittels, das im wesentlichen kein Aluminosilicat ent-

hält, dadurch gekennzeichnet, daß auf einen Waschmittelbestandteil, der Aniontensid und Buildersubstanzen enthält, zur Erhöhung des Aniontensidgehalts eine Aniontensidsäure aufgesprüht wird.

2. Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Waschmittels nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens 2 verschiedenen Verfahrensschritten Aniontensidsäuren zugegeben werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aniontensidsäure in einem Misch- 5
er auf einen Waschmittelbestandteil, der Aniontensid und Buildersubstanzen enthält, aufgesprüht wird und gleichzeitig mit dem Aufsprühen granuliert wird.

4. Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Waschmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Waschmittelbestandteil, der Aniontensid und Buildersubstanzen enthält, um ein 10
sprühgetrocknetes Basisgranulat handelt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aniontensidsäure in Mischung mit nichtionischen Tensiden versprüht wird.

6. Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Waschmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß

a) ein Slurry, der zur Sprühtrocknung geeignete Waschmittelbestandteile enthält, in einem Trockenturm versprüht und auf einen Wassergehalt von maximal 20 Gew.-% getrocknet wird, 15

b) das sprühgetrocknete Basisgranulat mit einem Alkalisalz vermischt wird,

c) auf das Gemisch eine Aniontensidsäure aufgesprüht wird,

d) dem Compound optional weitere Granulate zugemischt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Mittel ein Compound, das nichtionische Tenside enthält, und/oder ein Compound, das Bleichmittel enthält, zugemischt wird. 20

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Basisgranulat bei der Sprühtrocknung auf einen Wassergehalt von maximal 15 Gew.-%, vorzugsweise von maximal 12 Gew.-%, getrocknet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des in Schritt a) eingesetzten Slurries eine Aniontensidsäure verwendet wird. 25

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das sprühgetrocknete Basisgranulat ein Schüttgewicht aus dem Bereich 300–600 g/l aufweist und das Compound nach Schritt c) ein im Vergleich zu dem Basisgranulat erhöhtes Schüttgewicht aufweist, wobei das resultierende Waschmittel ein Schüttgewicht aus dem Bereich 400 bis 900 g/l aufweist und das Schüttgewicht bei der Compoundierung vorzugsweise um mindestens 50 g/l steigt. 30

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem im Schritt b) zugemischten Alkalisalz um ein Alkalicarbonat oder ein Alkalisulfat oder ein Alkaliphosphat, insbesondere ein Alkalitripolyphosphat, oder Mischungen aus diesen Salzen handelt.

12. Teilchenförmiges Waschmittel, das im wesentlichen kein Aluminosilicat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Basisgranulat enthält, das im wesentlichen sprühgetrocknet ist, dessen Aniontensidgehalt jedoch nach der 35
Sprühtrocknung nochmals erhöht wurde.

13. Teilchenförmiges Waschmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es ein lösliches Buildersystem aufweist.

14. Teilchenförmiges Waschmittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es ein lösliches Buildersystem aufweist, daß Cobuilder aus der Gruppe, die besteht aus polymerem Polycarboxylat mit einer Molmasse kleiner 10 000 g/mol, copolymerem Polycarboxylat mit Molmassen aus dem Bereich 20 000 bis 70 000 g/mol, oxidativ 40
modifiziertem Oligosaccharid und Mischungen dieser Komponenten.

15. Teilchenförmiges Waschmittel nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß es ein lösliches Buildersystem aufweist, daß im wesentlichen Alkalisilicat mit einem Modul $M_2O : SiO_2$, wobei M für ein Alkalimetallion steht, aus dem Bereich von 1 : 1,7 bis 1 : 3,3, Alkalicarbonat, polymeres Polycarboxylat mit einer Molmasse 45
kleiner 10000 g/mol, zur Komplexbildung befähigtes Phosphonat und gegebenenfalls eine sauer wirkende Komponente enthält.

16. Teilchenförmiges Waschmittel nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß es ein lösliches Buildersystem aufweist, daß im wesentlichen Alkalisilicat mit einem Modul $M_2O : SiO_2$, wobei M für ein Alkalimetallion steht, aus dem Bereich von 1 : 1,7 bis 1 : 3,3, Alkalicarbonat, oxidativ modifiziertes Oligosaccharid, zur Komplexbildung befähigtes Phosphonat und gegebenenfalls eine sauer wirkende Komponente enthält. 50

17. Teilchenförmiges Waschmittel nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das lösliche Buildersystem weniger als 40 Gew.-% des gesamten Mittels ausmacht und das Alkaliprodukt des Mittels in dem Bereich von 7,0 bis 11,4 liegt.

18. Teilchenförmiges Waschmittel nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß Alkalisilicat, polymeres Polycarboxylat bzw. oxidativ modifiziertes Oligosaccharid, Phosphonat und zumindest ein Teil des Alkalicarbonats in dem sprühgetrockneten Basisgranulat enthalten sind. 55

19. Teilchenförmiges Waschmittel nach einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Mittel Alkalisilicat in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 3 bis 10 Gew.-%; Alkalicarbonat in solchen Mengen, daß der Gehalt an in der Waschflotte aktivem Alkalicarbonat 10 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% beträgt, polymeres Polycarboxylat bzw. oxidativ modifiziertes Oligosaccharid in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 2 bis 6,5 Gew.-%, Phosphonat in Mengen von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, und sauer wirkende Komponente in Mengen von 0 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, enthalten ist. 60

20. Teilchenförmiges Waschmittel nach einem der Ansprüche 12 bis 14 bzw. 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß es ein auf Natriumtripolyphosphat basiertes Buildersystem enthält. 65

- Leerseite -